

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 3 3 1 1 4 0

(43) 公開日 平成 9 年 (1 9 9 7) 1 2 月 2 2 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H05K 3/28			H05K 3/28	F
B32B 27/36			B32B 27/36	
C08L101/12	LTB		C08L101/12	LTB
C09D201/00	PDC		C09D201/00	PDC
H05K 3/46			H05K 3/46	E
審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 9 頁)				
(21) 出願番号	特願平 8 - 1 6 8 4 3 0		(71) 出願人	0 0 0 0 0 0 1 5 8 イビデン株式会社 岐阜県大垣市神田町 2 丁目 1 番地
(22) 出願日	平成 8 年 (1 9 9 6) 6 月 7 日		(72) 発明者	鈴木 歩 岐阜県掛斐郡掛斐川町北方 1 - 1 イビデ ン株式会社内
			(72) 発明者	稲垣 靖 岐阜県掛斐郡掛斐川町北方 1 - 1 イビデ ン株式会社内
			(74) 代理人	弁理士 細田 芳徳

(54) 【発明の名称】 プリント配線板の製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 基板上に感光性樹脂層を形成した後、透光性の熱可塑性樹脂フィルムを該感光性樹脂層上に貼付し、これを露光硬化した後、表面を粗化处理し、無電解めっきを施して導体回路を形成するプリント配線板の製造方法、並びに導体回路が形成された基板上に感光性樹脂層を形成した後、透光性の熱可塑性樹脂フィルムを該感光性樹脂層上に貼付し、さらにその上にフォトリソマスクフィルムを載置して、露光硬化、現像処理した後、表面を粗化处理し、無電解めっきを施して導体回路を形成する多層プリント配線板の製造方法。

【効果】 本発明のプリント配線板の製造方法によれば、導体回路のピール強度に優れ、現像処理後の膜減りもなく、またフォトリソマスクフィルムを位置合わせしやすいプリント配線板を製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に感光性樹脂層を形成し、これを露光硬化した後、表面を粗化処理し、無電解めっきを施して導体回路を形成するプリント配線板の製造方法において、感光性樹脂層を形成した後、透光性の熱可塑性樹脂フィルムを該感光性樹脂層上に貼付し、露光硬化することを特徴とするプリント配線板の製造方法。

【請求項 2】 透光性の熱可塑性樹脂フィルムが、1～20 μm の厚さである請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 透光性の熱可塑性樹脂フィルムが、ポリエチレンテレフタレートフィルムである請求項 1 又は 2 記載の製造方法。

【請求項 4】 感光性樹脂層が、酸あるいは酸化剤に難溶性の感光性樹脂層中に酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子が分散されてなる無電解めっき用接着剤層である請求項 1～3 いずれか記載の製造方法。

【請求項 5】 導体回路が形成された基板上に感光性樹脂層を形成し、これにフォトマスクフィルムを載置して、露光硬化、現像処理した後、表面を粗化処理し、無電解めっきを施して導体回路を形成する多層プリント配線板の製造方法において、感光性樹脂層を形成した後、透光性の熱可塑性樹脂フィルムを該感光性樹脂層上に貼付し、さらにその上にフォトマスクフィルムを載置して露光硬化することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

【請求項 6】 透光性の熱可塑性樹脂フィルムが、1～20 μm の厚さである請求項 5 記載の製造方法。

【請求項 7】 透光性の熱可塑性樹脂フィルムが、ポリエチレンテレフタレートフィルムである請求項 5 又は 6 記載の製造方法。

【請求項 8】 感光性樹脂層が、酸あるいは酸化剤に難溶性の感光性樹脂層中に酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子が分散されている無電解めっき用接着剤層である請求項 5～7 いずれか記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、感光性樹脂層を形成した後、透光性の熱可塑性樹脂フィルムを貼付し、露光硬化するプリント配線板の製造方法、並びに感光性樹脂層上に熱可塑性樹脂フィルムを貼付した後、フォトマスクフィルムを載置し、露光硬化する多層プリント配線板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、プリント配線板の製造方法は、特開平 6 - 2 1 5 6 2 3 号公報などに記載されているように、まず、導体回路が形成された基板上に感光性樹脂絶縁材（無電解めっき用接着剤を兼ねる）を形成し、これにフォトマスクフィルムを載置して、露光硬化し、未露光部を現像処理してバイアホール用の孔を形成する。次いで、これを粗化処理して表面を粗化し、粗化面には無

電解めっきにより導体回路を形成するいわゆるビルドアップ法が使用されていた。

【0003】 しかしながら、このようなビルドアップ配線板においては、露光、現像処理により感光性樹脂の表層が現像されてしまい、層間剤の厚さが減ってしまう現象が観察された。また、細かい配線を形成しようとする、粗化の深さ（アンカーの深さ）を浅くしなければならないが、アンカーの深さが浅いと、ピール強度が確保されなかった。さらに、露光のために、バイアホール形成位置に黒い円が描画されている透明のフィルム。黒い円の部分は光が当たらないので露光されない）を積層するのであるが、感光性樹脂表面の滑りが悪く上手く位置合わせできないという問題も見られた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、導体回路のピール強度に優れ、現像処理後の膜減りもなく、またフォトマスクフィルムを位置合わせしやすいプリント配線板の製造方法、及び多層プリント配線板の製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意研究を行った結果、感光性樹脂層上に熱可塑性樹脂フィルムを貼付した後、多層プリント配線板の製造方法においてはさらに、熱可塑性樹脂フィルム上にフォトマスクフィルムを載置して、露光、現像、粗化処理、無電解めっき処理をすることにより前記問題を解決できることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0006】 即ち、本発明の要旨は、（1）基板上に感光性樹脂層を形成し、これを露光硬化した後、表面を粗化処理し、無電解めっきを施して導体回路を形成するプリント配線板の製造方法において、感光性樹脂層を形成した後、透光性の熱可塑性樹脂フィルムを該感光性樹脂層上に貼付し、露光硬化することを特徴とするプリント配線板の製造方法、（2）透光性の熱可塑性樹脂フィルムが、1～20 μm の厚さである前記（1）記載の製造方法、（3）透光性の熱可塑性樹脂フィルムが、ポリエチレンテレフタレートフィルムである前記（1）又は（2）記載の製造方法、（4）感光性樹脂層が、酸あるいは酸化剤に難溶性の感光性樹脂層中に酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子が分散されてなる無電解めっき用接着剤層である前記（1）～（3）いずれか記載の製造方法、（5）導体回路が形成された基板上に感光性樹脂層を形成し、これにフォトマスクフィルムを載置して、露光硬化、現像処理した後、表面を粗化処理し、無電解めっきを施して導体回路を形成する多層プリント配線板の製造方法において、感光性樹脂層を形成した後、透光性の熱可塑性樹脂フィルムを該感光性樹脂層上に貼付し、さらにその上にフォトマスクフィルムを載置して露光硬化することを特徴とする多層プリント

配線板の製造方法、(6) 透光性の熱可塑性樹脂フィルムが、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の厚さである前記(5)記載の製造方法、(7) 透光性の熱可塑性樹脂フィルムが、ポリエチレンテレフタレートフィルムである前記(5)又は(6)記載の製造方法、並びに(8) 感光性樹脂層が、酸あるいは酸化剤に難溶性の感光性樹脂層中に酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子が分散されている無電解めっき用接着剤層である前記(5)～(7)いずれか記載の製造方法、に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明は、基板上に感光性樹脂層を形成し、これを露光硬化した後、表面を粗化処理し、無電解めっきを施して導体回路を形成するプリント配線板の製造方法において、感光性樹脂層を形成した後、透光性の熱可塑性樹脂フィルムを該感光性樹脂層上に貼付し、露光硬化することを特徴とするプリント配線板の製造方法であり、また、導体回路が形成された基板上に感光性樹脂層を形成し、これにフォトリソマスクフィルムを載置して、露光硬化、現像処理した後、表面を粗化処理し、無電解めっきを施して導体回路を形成する多層プリント配線板の製造方法において、感光性樹脂層を形成した後、透光性の熱可塑性樹脂フィルムを該感光性樹脂層上に貼付し、さらにその上にフォトリソマスクフィルムを載置して露光硬化することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法である。

【0008】まず、かかる熱可塑性樹脂フィルムについて説明する。前記のように透光性の熱可塑性樹脂フィルムを用いると、感光性樹脂層が空気と遮断されるため、感光性樹脂中の感光基のラジカル重合反応が酸素により阻害されず、感光性樹脂層の表層部分での硬化反応が進行しやすくなる。また、現像処理しても、光硬化した感光性樹脂層の表層部分が現像処理で溶解せず、浅いアンカーでもピール強度を確保することができる。さらに、多層プリント配線板においては、フォトリソマスクフィルムを熱可塑性樹脂フィルム上に載置するため、滑りやすく、位置合わせがしやすい。

【0009】本発明に用いられる透光性の熱可塑性樹脂フィルムとしては、特に限定されるものではないが、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムが望ましい。PETフィルムは耐熱性があり、加熱冷却による熱膨張、収縮が小さいため、特に、露光後、加熱硬化させる際にも、フィルムが膨張、収縮することがほとんどない。

【0010】本発明に用いられる透光性の熱可塑性樹脂フィルムは、薄いと破損しやすく、厚いと感光性樹脂層の解像度が悪化するため、好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 16 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $8 \sim 12 \mu\text{m}$ の厚さである。

【0011】また、熱可塑性樹脂フィルムとして用いる

PETフィルムは、温度 $40 \sim 60^\circ\text{C}$ 、好ましくは約 50°C 、圧力 $1 \sim 10 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは約 4 kg/cm^2 に加熱加圧して感光性樹脂層上に貼付される。

【0012】酸素遮蔽性、張りやすさを考慮したうえで、PETフィルムと感光性樹脂との接着面には粘着剤を使用することができる。使用される粘着剤としては、例えば、天然ゴム、イソプレンゴムなどのゴム材とチキソ材からなる組成物等が例示できる。

【0013】以下に、前記のような熱可塑性樹脂フィルムを用いての、本発明のプリント配線板の製造方法の全般について詳細に説明する。本発明により製造されるプリント配線板は、アディティブ法により導体回路が単層に形成されたものであってもよく、ビルドアップ法により導体回路が多層に形成されたものであってもよい。

【0014】本発明により製造される多層プリント配線板は、少なくとも粘着剤層と導体回路が交互に積層されてなり、該粘着剤層には開口部が設けられ、該開口部に形成されるバイアホールを介して上層と下層の導体回路が電気的に接続されているものであり、粘着剤層の形成、表面粗化、導体回路の形成等の一連の工程を繰り返すことにより製造される。

【0015】本発明で使用される基板(コア材)は、ガラスエポキシ基板、ポリイミド基板、セラミック基板、金属基板などの基板を用いることができ、多層プリント配線板の製造では、銅張積層板をエッチングして銅パターンとするか、前記の基板に無電解めっき用接着剤層を形成し、これを粗化して粗化面を形成し、ここに無電解めっきを施して銅パターン等としたものを用いることができる。

【0016】銅張積層板をエッチングして銅パターンとした場合は、無溶剤の絶縁樹脂(エポキシ樹脂やポリイミド樹脂)を塗布して、これを硬化した後、研磨し、銅パターンを露出させて、基板を平滑化しておくことが望ましい。基板を平滑化しておくこと、その上に感光性の粘着剤層を形成する際に厚さが均一になるため、露光、現像がしやすい。

【0017】ついで、この基板の上に、感光性樹脂層を形成する。本発明の感光性樹脂層は、無電解めっき用粘着剤層であり、粘着剤としては種々のものが使用できる。例えば、ゴム系の樹脂を耐熱性樹脂(熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂あるいはこれらを感光化したもの)中に分散させたものや、逆にゴム系の樹脂中に耐熱性樹脂を分散させたものなど種々のものを使用できるが、特に酸あるいは酸化剤に難溶性の感光性樹脂層中に酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子が分散されてなるものが、耐熱性、絶縁性において最適である。

【0018】これは、酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子を酸や酸化剤等で化学処理して除去する(粗化)ことにより、表面に鋸歯状のアンカーを形成でき、導体回路との密着性を改善でき、またゴムとは異なり吸

水による絶縁特性の低下がないからである。

【0019】前記耐熱性樹脂は、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂やこれら感光化した感光性樹脂、あるいはポリエーテルスルホン、ポリエステル樹脂などの熱可塑性樹脂、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の複合体、感光性樹脂と熱可塑性樹脂の複合体などを使用できる。

【0020】これらの樹脂は、硬化剤により硬化されるが、硬化剤として例えばイミダゾール系硬化剤、酸無水物硬化剤等が用いられる。本発明では層間絶縁の信頼性の確保とピットの防止と高温、高湿度下でのプリント配線板の絶縁抵抗の確保のため、25℃で液状の硬化剤を用いることが望ましい。

【0021】多層プリント配線板の製造では、かかる耐熱性樹脂としては、特に感光化した熱硬化性樹脂や感光化した熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂の複合体が望ましい。感光化することにより、露光、現像により、パイアホール用の開口部を容易に形成できるからである。また、熱可塑性樹脂と複合化することにより靱性を向上させることができ、導体回路のピール強度の向上、ヒートサイクルによるパイアホール部分のクラック発生を防止できるからである。

【0022】具体的には、エポキシ樹脂をアクリル酸やメタクリル酸などと反応させたエポキシアクリレートやエポキシアクリレートとポリエーテルスルホンとの複合体がよい。エポキシアクリレートは、全エポキシ基の20～80モル%がアクリル酸やメタクリル酸などと反応したものが望ましい。

【0023】酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子としては、①平均粒径が10μm以下の耐熱性樹脂粒子、②平均粒径が2μm以下の耐熱性樹脂粒子を凝集させて平均粒径が前記粒子の粒子径の3倍以上の大きさとした凝集粒子、③平均粒径が10μm以下の耐熱性樹脂粒子と、平均粒径が前記粒子の粒子径の1/5以下かつ2μm以下の耐熱性樹脂粒子との混合物、④平均粒径が2μm～10μmの耐熱性樹脂粒子の表面に、平均粒径が2μm以下の耐熱性樹脂粒子またはシリカ、アルミナ、炭酸カルシウムなどの無機粒子のいずれか少なくとも1種を付着させてなる疑似粒子から選ばれることが望ましい。これらは、複雑なアンカーを形成できるからである。

【0024】酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子としては、エポキシ樹脂、及びアミノ樹脂（メラミン樹脂、尿素樹脂、グアナミン樹脂等）等からなる群より選ばれる1種以上が好適に用いられる。なお、エポキシ樹脂は、そのオリゴマーの種類、硬化剤の種類、架橋密度を変えることにより任意に酸や酸化剤に対する溶解度を変えることができる。

【0025】例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂

オリゴマーをアミン系硬化剤で硬化処理したものは、酸化剤に溶解しやすい。しかし、ノボラックエポキシ樹脂オリゴマーをイミダゾール系硬化剤で硬化させたものは、酸化剤に溶解しにくい。

【0026】以上のような耐熱性樹脂粒子は、用いられる酸あるいは酸化剤に難溶性の感光性樹脂の未硬化液100重量部に対して、好ましくは5～350重量部、より好ましくは20～200重量部用いられる。5重量部より少ないと、表面粗化後のアンカーの密度が低くなり十分な接着強度が得られず、350重量部より多いと、接着剤層のほとんどが溶解されるので明確なアンカーが形成されにくい。

【0027】多層プリント配線板の製造においては、形成される接着剤層は、複数層でもよい。複数層にする場合は、次の形態が例示される。

1) 上層導体回路と下層導体回路の間に設けられてなる層間接着剤層において、上層導体回路に近い側を、酸あるいは酸化剤に難溶性の耐熱性樹脂中に酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子が分散されてなる無電解めっき用接着剤とし、下層導体回路に近い側を酸あるいは酸化剤に難溶性の耐熱性樹脂とする2層構造としたもの。この形態では、無電解めっき用接着剤層を酸や酸化剤で粗化処理しても粗化しすぎて、層間を短絡させてしまうことがない。

【0028】2) 上層導体回路と下層導体回路の間に設けられてなる層間接着剤層において、下層導体回路間の凹部に充填樹脂材を埋め込み、下層導体回路とこの充填樹脂材の表面を同一平面になるようにし、この上に酸あるいは酸化剤に難溶性の耐熱性樹脂層を形成、さらにその上に酸あるいは酸化剤に難溶性の耐熱性樹脂中に酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子が分散されてなる無電解めっき用接着剤を形成した3層構造としたもの。

【0029】下層導体回路間の凹部に充填樹脂材を充填しているため、感光化した樹脂層が平滑になり、厚さのバラツキにより生じる現像不良がない。また、充填樹脂材にシリカなどの無機粒子を含有させることにより硬化収縮を低減して基板の反りを防止できる。充填樹脂材としては、無溶剤樹脂が望ましい。溶剤を使用すると、加熱した場合に残留溶剤が気化して層間剥離の原因になるからである。充填樹脂材としては、無溶剤エポキシ樹脂が最適である。

【0030】本発明では、感光性樹脂層を形成した後、前述のような透光性の熱可塑性樹脂フィルムを感光性樹脂層上に貼付し、また多層プリント配線板の製造方法においては、さらにその上にフォトマスクフィルムを配置する。

【0031】超高圧水銀灯などを用いて露光硬化し、熱可塑性樹脂フィルムとフォトマスクフィルムを剥離して現像処理した後、次いで、これらの表面を酸化剤、酸、

アルカリなどで化学処理して粗化する。接着剤層の表面を粗化することにより、この表面に形成される導体回路との接着性を改善できる。本発明において使用される酸は、リン酸、塩酸、硫酸等の無機酸、又は蟻酸、酢酸などの有機酸があるが、多層プリント配線板の製造では特に有機酸が望ましい。粗化処理した場合に、パイアホール用の開口部から露出する金属導体層を腐食させにくいからである。

【0032】また、酸化剤としては、クロム酸、過マンガン酸塩（過マンガン酸カリウムなど）等が望ましい。アルカリとしてはNaOH、KOH等が挙げられる。

【0033】特に、アミノ樹脂の樹脂粒子を溶解除去する場合は、酸と酸化剤で交互に粗化処理することが望ましい。粗化処理に使用される酸や酸化剤の使用量は、特に限定されるものではなく、適宜決定される。

【0034】本発明では表面を粗化した後、触媒核を付与する。触媒核は、貴金属イオンやコロイドなどが望ましく、一般的には、塩化パラジウムやパラジウムコロイドを使用するが、パラジウムが特に好ましい。なお触媒核を固定するために加熱処理を行うことが望ましい。

【0035】本発明では、触媒核を付与した後、めっきレジストを形成する。めっきレジストとしては、市販品を使用してもよく、あるいは、エポキシ樹脂をアクリル酸やメタクリル酸などと反応させたエポキシアクリレートとイミダゾール系硬化剤からなる組成物やエポキシアクリレート、ポリエーテルスルホンおよびイミダゾール系硬化剤からなる組成物がよい。

【0036】エポキシアクリレートとポリエーテルスルホンの配合比率は、50/50～80/20程度が望ましい。エポキシアクリレートが多過ぎるとかとう性が低下し、少な過ぎると感光性、耐塩基性、耐酸性、耐酸化剤特性が低下するからである。エポキシアクリレートは、全エポキシ基の20～80モル％がアクリル酸やメタクリル酸などと反応したものが望ましい。アクリル化率が高過ぎるとOH基による親水性が高くなり吸湿性が上がり、アクリル化率が低過ぎると解像度が低下する。

【0037】また、基本骨格樹脂であるエポキシ樹脂としては、ノボラック型エポキシ樹脂が望ましい。架橋密度が高く、硬化物の吸水率が0.1％以下に調整でき、耐塩基性に優れるからである。ノボラック型エポキシ樹脂としては、クレゾールノボラック型、フェノールノボラック型がある。

【0038】めっきレジストを形成する方法としては、液状感光性レジストを所定の厚さで塗布して、乾燥し、露光現像を行うことにより形成することができる。

【0039】本発明では、めっきレジストが形成されていない部分に導体回路を形成する。残存するめっきレジストは除去されても除去されなくてもよいが、めっきレジストが存在することにより導体回路を保護することができ、また表面を平滑化できるなどの点から、めっきレ

ジストを除去しない方が好ましい。

【0040】このとき多層プリント配線板を製造する場合には、導体回路パターンを形成するだけでなく、パイアホールを介して上層と下層の導体回路を電氣的に接続する。

【0041】導体回路の形成は、無電解銅めっき、無電解ニッケルめっき等、金属の種類は特に限定されることなく、通常公知の無電解めっきが用いられる。ただし、本発明では次の観点から、一次めっきを施した後に、二次めっきを施す方法が好ましい。

【0042】即ち、後述のようなめっき液により形成された一次めっき膜は、無電解めっき用接着剤層の粗化面に対する追従性に優れ、粗化面の形態をそのままトレースする。そのため、一次めっき膜は、粗化面と同様にアンカーを持つ。従って、この一次めっき膜上に形成される二次めっき膜は、このアンカーにより、密着が確保されるのである。一次めっき膜はピール強度を支配するため、強度が高い本発明のめっき液により析出するめっき膜が望ましく、二次めっき膜は電気導電性が高く、析出速度が早いことが望ましいので、複合めっきよりも単純な銅めっきが望ましい。

【0043】一次の無電解めっき液としては、銅、ニッケル及びコバルトから選ばれる少なくとも2種以上の金属のイオンを使用することが必要であるが、この理由は、これらの合金は強度が高く、ピール強度を向上させることができるからである。

【0044】銅イオン、ニッケルイオン、コバルトイオンは、硫酸銅、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、塩化銅、塩化ニッケル、塩化コバルトなどの銅、ニッケル、コバルト化合物を溶解させることにより供給する。

【0045】また、ヒドロキシカルボン酸が必要であるが、これは錯化剤として作用して、銅、ニッケル、コバルトイオンと塩基性条件下で安定した錯体を形成するからである。

【0046】前記ヒドロキシカルボン酸としては、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸などが望ましい。これらは、ニッケル、コバルト、銅と錯体を形成しやすいからである。

【0047】前記ヒドロキシカルボンの濃度が0.1～0.8Mであることが望ましい。0.1Mより少ないと、十分な錯体が形成できず、異常析出や液の分解が生じる。0.8Mを越えると、析出速度が遅くなったり、水素の発生が多くなったりするなどの不具合が発生する。

【0048】この無電解めっき液では、還元剤が必要であるが、還元剤としては、アルデヒド、次亜リン酸塩（ホスフィン酸塩と呼ばれる）、水素化ホウ素塩、ヒドラジンから選ばれる少なくとも1種であることが望ましい。これらの還元剤は、水溶性であり、金属イオンを還元する還元力に優れるからである。なかでも次亜リン酸

塩がニッケルを析出させることができるため好ましい。

【0049】またpH調整剤も使用されるが、pH調整剤としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムから選ばれる少なくとも1種であり、塩基性化合物である。

【0050】前記無電解めっき液には、ビビリジルを含有してなることが望ましい。この理由は、ビビリジルはめっき浴中の金属酸化物の発生を抑制してノジュールの発生を抑制できるからである。

【0051】二次めっき膜としては、銅めっき膜が好適に用いられる。二次めっき膜は、次の無電解めっき液に浸漬することにより形成されることが望ましい。即ち、銅イオン、トリアルカノールアミン、還元剤、pH調整剤からなる無電解めっき液において、銅イオンの濃度が0.005~0.015mol/l、pH調整剤の濃度が0.25~0.35mol/lであり、還元剤の濃度が0.01~0.04mol/lであることを特徴とする無電解めっき液である。このめっき液は、浴が安定であり、ノジュールなどの発生が少ないからである。

【0052】二次無電解めっき液は、トリアルカノールアミンの濃度が0.1~0.8Mであることが望ましい。この範囲でめっき析出反応が最も進行しやすいからである。前記トリアルカノールアミンは、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリメタノールアミン、トリプロパノールアミンから選ばれる少なくとも1種であることが望ましい。水溶性だからである。

【0053】二次無電解めっき液に用いられる還元剤は、アルデヒド、次亜リン酸塩、水素化ホウ素塩、ヒドラジンから選ばれる少なくとも1種であることが望ましい。水溶性であり、塩基性条件下で還元力を持つからである。

【0054】また、pH調整剤は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムから選ばれる少なくとも1種であることが望ましい。

【0055】このように形成された一次めっき膜と二次めっき膜からなる導体回路（バイアホール部分を含む）を形成した後、再度層間接着剤層を形成し、表面を粗化して、めっきレジストを形成し、さらに無電解めっきにより導体回路を形成して多層化を行うのである。

【0056】本発明では、コア材である基板上に形成された導体回路とその上に層間接着剤層を介して形成され、コア材の基板に形成された導体回路とバイアホールを介して形成された上層の導体回路を貫通する穴をドリルなどで開け、さらに触媒核を付与し、スルーホールを形成してもよい。

【0057】コア材の上に形成された導体回路はスルーホールに接続しているが、この導体回路は、バイアホールを通じて上層の導体回路と接続することが可能である。またこの上層の導体回路は、スルーホールに接続させて2か所でスルーホールとの接続を確保することも可

能である。また、逆にスルーホールに接続した下層の導体回路にバイアホールを介して接続すれば、やはり2か所で電気的接続が得られる。

【0058】なお、導体回路の線幅は、80μm以下であり、その厚みは40μm以下であることが望ましい。この範囲の微細な導体回路の場合は、特に本発明の効果が顕著だからである。

【0059】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例等によりなんら限定されるものではない。

【0060】実施例1

(1) ガラスエポキシ銅張積層板1に孔明けし、触媒核を付与した後、この上に感光性ドライフィルムをラミネートし、露光、現像を行い、めっきレジストを形成し、ついで常法に従い無電解めっきを行い、スルーホール形成および所定の導体回路の厚付けを行った。さらに、めっきレジストを剥離して、塩化第2銅エッチング液でエッチングを行い、不要導体を除去し、銅パターン2よりなる第1層導体回路、スルーホールを形成した。

【0061】(2) この配線板に黒化還元処理（酸化還元処理による表面粗化のこと）を施し、表面に無溶剤のエポキシ樹脂（油化シエル、エビコート807）100重量部、シリカ粉末（1.6μm）170重量部、イミダゾール系硬化剤（四国化成製、2E4MZ-CN）6重量部を混合した充填樹脂を塗布して150℃、10時間硬化させた後、ベルトサンダーにて研磨して表面を平滑化し、充填樹脂層3を形成した。

【0062】(3) この配線板に対して、パラジウム触媒を付与し、硫酸銅8.0g/l、硫酸ニッケル0.6g/l、クエン酸15.0g/l、次亜リン酸ナトリウム29.0g/l、ホウ酸31.0g/l、界面活性剤0.1g/l、pHが9であるめっき液に浸漬して導体回路の表面に銅-ニッケル-リンからなる針状結晶を析出させた後、ホウフッ化スズ0.1mol/l、チオ尿素1.0mol/l、温度50℃、pH1.2からなるめっき液に浸漬し針状結晶表面をスズ置換した。

【0063】(4) ジエチレングリコールジメチルエーテル（DMDG）に溶解したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、分子量2500）の25%アクリル化物を70重量部、ポリエーテルスルホン（PES）30重量部、イミダゾール系硬化剤（四国化成製、2E4MZ-CN）4重量部、感光性モノマーであるカプロラクトン変成トリス（アクロキシエチル）イソシアヌレート（東亜合成製、アロニックスM325）10重量部、光開始剤としてのベンゾフェノン（関東化学製）5重量部、光増感剤ミヒラーケトン（関東化学製）0.5重量部を混合した後、NMP（ノルマルメチルピロリドン）を添加しながら混合し、ホモディスパー攪拌機で粘度2000cpsに調整し、続いて、3本ロールで湿

練して、絶縁材樹脂を得た。

【0064】(5) ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)に溶解したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬製、分子量2500)の25%アクリル化物を70重量部、ポリエーテルスルホン(PES)30重量部、イミダゾール系硬化剤(四国化成製、2E4MZ-CN)4重量部、感光性モノマーであるカプロラクトン変成トリス(アクロキシエチル)イソシアヌレート(東亜合成製、アロニックスM325)10重量部、光開始剤としてのベンゾフェノン(関東化学製)5重量部、光増感剤ミヒラーケトン(関東化学製)0.5重量部、さらにこの混合物に対してエポキシ樹脂粒子(東レ製、トレパール)平均粒径5.5 μ m35重量部、0.5 μ m5重量部を混合した後、NMPを添加しながら混合し、ホモディスパー攪拌機で粘度2000cpsに調整し、続いて、3本ロールで混練して、無電解めっき用接着剤溶液を得た。

【0065】(6) 前記(4)で調製した絶縁材樹脂を、前記(3)の配線板上に、ロールコーター(大日本スクリーン)を用いて塗布し、水平状態で20分間放置してから、60℃で15分間乾燥(プリベーク)を行い、絶縁材樹脂層4を形成した。また、前記(5)で調製した接着剤溶液を、配線板上に、ロールコーター(大日本スクリーン)を用いて塗布し、水平状態で20分間放置してから、60℃で15分間乾燥(プリベーク)を行い、無電解めっき用接着剤層5を形成した。

【0066】(7) 前記(6)の処理を施した配線板に、裏面に厚さ2 μ mの粘着剤を付着させた厚さ12 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム6を張りつけて重合反応を阻害する酸素との接触を遮断したのち、フォトマスクフィルム7を積層して超高圧水銀灯400mJ/cm²で露光し、80℃で20分間加熱した。ついでポリエチレンテレフタレートフィルムとフォトマスクフィルムを剥離し、トリエチレングリコールジメチルエーテル(DMTG)で現像した。その後80℃で1時間乾燥、さらに3J/cm²にて紫外線照射し、120℃で1時間、150℃で5時間の加熱処理(ポストベーク)することによりフォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れたバイアホール用の開口部8を有する厚さ50 μ mの樹脂接着剤層(2層構造)を形成した。

金属塩…CuSO₄・5H₂O
…NiSO₄・6H₂O
錯化剤…Na₂C₂H₃O₂
還元剤…NaPH₂O₂・H₂O
pH調節剤…NaOH
安定剤…硝酸塩
界面活性剤

析出速度は、1.7 μ m/時間

以上の条件でめっきを行うことによって、レジスト非形成部分に厚さ約1.7 μ mの銅-ニッケル-リンめっき

【0067】この接着剤は、クロム酸やリン酸等のような粗化液に対して難溶の樹脂マトリックス中に、粗化液に対して可溶の樹脂粒子を分散させたものである。この場合、次いで、常法に従ってクロム酸、過マンガン酸カリウム等による表面粗化処理を行い、接着剤層中の樹脂粒子を溶解させる。

【0068】(8) クロム酸を使用し、70℃で20分間浸漬して樹脂粒子を溶解除去し、接着剤層の表面に微細なアンカーが多数形成された粗化面9を形成した。

【0069】(9) 無電解めっき金属の最初の析出に必要な触媒核をPdCl₂・2H₂Oを0.2g/l、SnCl₂・2H₂Oを15g/l、HClを30g/lの液中で処理することにより付与した後、乾燥し、これを加熱処理して固定した。次いで下記の液状感光性レジストを接着剤層上にロールコーターを用いて塗布し、60℃で乾燥させて厚さ約30 μ mのレジスト層を形成した。DMDG(ジエチレングリコールジメチルエーテル)に溶解させたクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬製、EOCN-103S)のエポキシ基25%をアクリル化した感光性付与のオリゴマー(分子量4000)70重量部、PES(分子量17000)30重量部、イミダゾール系硬化剤(四国化成製、2PMHZ-PW)5重量部、感光性モノマーであるアクリル化イソシアネート(東亜合成製、アロニックスM215)10重量部、光開始剤としてベンゾフェノン(関東化学製)5重量部、光増感剤ミヒラーケトン(関東化学製)0.5重量部を用い、下記組成でNMPを用いて混合した後、ホモディスパー攪拌機で粘度3000cpsに調整し、続いて3本ロールで混練して、液状感光性レジストを得た。ついで露光し、グリコール系溶媒と水の混合溶液(グリコール系溶媒:水=9:1の混合比)からなる現像液(サンノブコ社製、SN-0X-4844)を用いて現像を行い、めっきレジスト10を形成した(線幅50 μ m)。

【0070】(10) 100g/lの硫酸水溶液中で活性化処理した後、無電解めっき液による一次めっき13を行った。一次めっきとして具体的には下記の組成を有する無電解銅-ニッケル合金めっき浴が用いられた。めっき浴の温度は60℃であり、めっき浸漬時間は1時間であった。

: 6.0mM(1.5g/l)
: 95.1mM(25g/l)
: 0.23M(60g/l)
: 0.19M(20g/l)
: 0.75M(pH=9.5)
: 0.2ml(80ppm)
: 0.05g/l

薄膜が形成された。この後、ガラスエポキシ板をめっき浴から引き上げ、表面に付着しているめっき浴を水で洗

い流した。

【0071】(11)次いで、ガラスエポキシ板を酸性溶液で処理する活性化処理によって、銅-ニッケル-リンめっき薄膜表相の酸化皮膜を除去した。その後、Pd置換を行うことなく、銅-ニッケル-リンめっき薄膜上に対する二次めっき14を行った。ここで二次めっき用のめっき浴としては、本願発明の無電解銅めっき浴が用いられた。めっき浴の温度は50℃～70℃であり、めっき浸漬時間は90分～360分である。

金属塩・・・CuSO₄・5H₂O； 8.6mM

錯化剤・・・トリエタノールアミン； 0.15M

還元剤・・・HCHO； 0.02M

その他・・・安定剤(ビビリジル、フェロシアン化カリウム等)少量。

析出速度は、6μm/時間

二次めっきの浸漬時間は2時間で、一次めっきと二次めっきによる厚さ15μmの導体回路12とバイアホール11を得た。

【0072】比較例1

実施例1の(7)において、PETフィルムを貼付しないこと以外は実施例1と同様にして多層プリント配線板を形成した。

【0073】試験例1

実施例及び比較例で得られた多層プリント配線板について、ピール強度、現像による膜厚さ(屈間接着剤層の厚さ)の減り、及びフォトマスクフィルムのずれを調べた。なお、ピール強度の測定は、JIS C6486に従った。

【0074】

【表1】

	ピール強度 (深さ20μ)	ピール強度 (深さ8μ)	現像による膜 厚さの減り	フォトマスクフィルムの ずれ
実施例1	2.0 kg/cm ²	1.5 kg/cm ²	5μm	3μm
比較例1	2.0 kg/cm ²	0.8 kg/cm ²	15μm	10μm

【0075】表1に示すとおり、実施例1で得られた多層プリント配線板は、比較例1で得られたものと比べて、浅いアンカーでもピール強度に優れ、かつ現像による膜厚さの減り、フォトマスクフィルムのずれのいずれにおいてもごく僅かであった。

【0076】

【発明の効果】本発明のプリント配線板の製造方法によれば、導体回路のピール強度に優れ、現像処理後の膜減りもなく、またフォトマスクフィルムを位置合わせしやすいプリント配線板を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

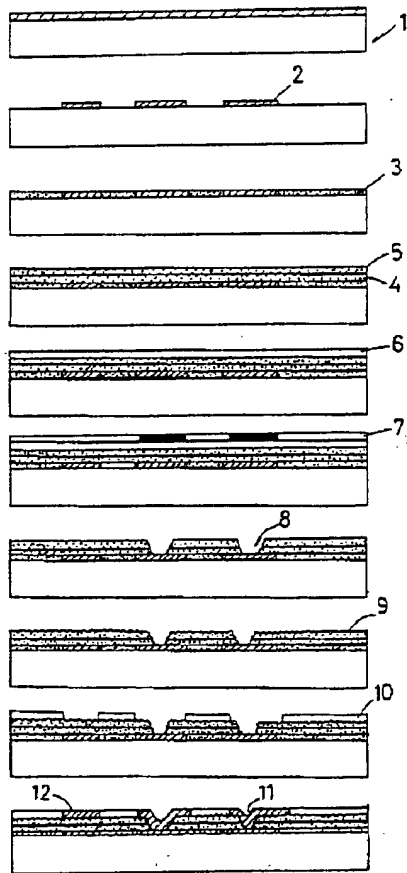
【図1】図1は、本発明にかかる多層プリント配線板の製造方法を示す工程図であり、実施例1に対応するものである。

【図2】図2は、図1のバイアホール部の部分拡大図である。

【符号の説明】

- 1 ガラスエポキシ銅張積層板
- 2 銅パターン
- 3 充填樹脂層
- 4 絶縁材樹脂層
- 5 無電解めっき用接着剤層
- 6 ポリエチレンテレフタレートフィルム
- 7 フォトマスクフィルム
- 8 バイアホール用の開口部
- 9 粗化面
- 10 めっきレジスト
- 11 バイアホール
- 12 導体回路
- 13 一次めっき
- 14 二次めっき

【 図 1 】



【 図 2 】

